



IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

In re the Application of

Inventors: S. KOSAKO, et al. Art Unit: 1745
Application No.: 10/760,559
Filed: January 21, 2004
For: FUEL CELL, ELECTROLYTE MEMBRANE-ELECTRODE
ASSEMBLY FOR FUEL CELL AND MANUFACTURING METHOD
THEREOF

CLAIM FOR PRIORITY

Honorable Commissioner of
Patents and Trademarks
Washington, D.C. 20231

Sir:

The benefit of the filing date of the following prior foreign application filed in the following foreign country is hereby requested for the above-identified application and the priority provided in 35 USC 119 is hereby claimed:

Japanese Appln. No. 2002-084375, filed March 25, 2002 and

Japanese Appln. No. 2002-228319, filed August 6, 2002.

In support of this claim, certified copies of said original foreign applications are filed herewith.

It is requested that the file of this application be marked to indicate that the requirements of 35 USC 119 have been fulfilled and that the Patent and Trademark Office kindly acknowledge receipt of this document.

Respectfully submitted,

James E. Ledbetter
Registration No. 28,732

Date: June 24, 2004

JEL/spp
Attorney Docket No. L7990.03105
STEVENS, DAVIS, MILLER & MOSHER, L.L.P.
1615 L Street, NW, Suite 850
P.O. Box 34387
Washington, DC 20043-4387
Telephone: (202) 785-0100
Facsimile: (202) 408-5200

日本国特許庁
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出願年月日
Date of Application: 2002年 3月25日

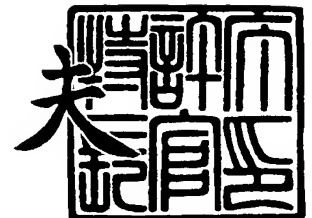
出願番号
Application Number: 特願2002-084375
[ST. 10/C]: [JP2002-084375]

出願人
Applicant(s): 松下電器産業株式会社

2004年 4月 1日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

今井 康夫



出証番号 出証特2004-3026993

【書類名】 特許願

【整理番号】 2033730181

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 H01M 4/86

【発明者】

 【住所又は居所】 大阪府門真市大字門真 1 0 0 6 番地 松下電器産業株式会社内

 【氏名】 古佐小 慎也

【発明者】

 【住所又は居所】 大阪府門真市大字門真 1 0 0 6 番地 松下電器産業株式会社内

 【氏名】 内田 誠

【特許出願人】

 【識別番号】 000005821

 【氏名又は名称】 松下電器産業株式会社

【代理人】

 【識別番号】 100072431

 【弁理士】

 【氏名又は名称】 石井 和郎

【選任した代理人】

 【識別番号】 100117972

 【弁理士】

 【氏名又は名称】 河崎 眞一

【手数料の表示】

 【予納台帳番号】 066936

 【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

 【物件名】 明細書 1

 【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 0114078

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 燃料電池用電解質膜－電極接合体およびその製造方法

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 高分子電解質膜とその両面に配した一对の電極を有し、前記高分子電解質膜のうち、少なくとも前記一对の電極で挟まれた領域に、粒子状、繊維状、あるいは布状の電気絶縁体を含むことを特徴とする燃料電池用電解質膜－電極接合体。

【請求項 2】 高分子電解質膜とその両面に配した一对の電極を有し、前記高分子電解質膜中に、その周辺部の高分子電解質よりも高い弾性率を有する高分子電解質の部分が点在あるいは層状に存在することを特徴とする燃料電池用電解質膜－電極接合体。

【請求項 3】 高分子電解質膜上に粒子状、繊維状、あるいは布状の電気絶縁体を散布あるいは載置する工程、および、前記電気絶縁体を散布あるいは載置した高分子電解質膜の一方の面にアノードの触媒層を結合させ、他方の面にカソードの触媒層を結合させる工程を有することを特徴とする燃料電池用電解質膜－電極接合体の製造方法。

【請求項 4】 第 1 の高分子電解質膜上に高分子電解質溶液を塗布する工程、前記高分子電解質溶液の塗布面に、粒子状、繊維状、あるいは布状の電気絶縁体を散布あるいは載置する工程、前記電気絶縁体を散布あるいは載置した高分子電解質溶液を乾燥して、前記電気絶縁体を含む第 2 の高分子電解質膜を形成し、前記第 1 および第 2 の高分子電解質膜が結合した複合高分子電解質膜を形成する工程、および、前記複合高分子電解質膜の一方の面にアノードの触媒層を結合させ、他方の面にカソードの触媒層を結合させる工程を有することを特徴とする燃料電池用電解質膜－電極接合体の製造方法。

【請求項 5】 第 1 の高分子電解質膜上に粒子状、繊維状、あるいは布状の電気絶縁体を散布あるいは載置する工程、前記第 1 の高分子電解質膜の電気絶縁体を散布あるいは載置した側の面に、第 2 の高分子電解質膜を結合させて複合高分子電解質膜を形成する工程、および、前記複合高分子電解質膜の一方の面にアノードの触媒層を結合させ、他方の面にカソードの触媒層を結合させる工程を有

することを特徴とする燃料電池用電解質膜－電極接合体の製造方法。

【請求項6】 第1の高分子電解質膜上に、熱重合性または光重合性の多官能モノマーおよび高分子電解質を含む溶液を所定のパターンで塗布する工程、前記塗布した溶液への光照射および加熱、あるいは加熱により、前記第1の高分子電解質膜上に、弾性率が高い高分子電解質層を所定のパターンで形成する工程、前記第1の高分子電解質膜の高分子電解質層を形成した側の面に、高分子電解質溶液を塗布する工程、前記塗布した高分子電解質溶液を乾燥して前記高分子電解質層を含む第2の高分子電解質膜を形成し、前記第1および第2の高分子電解質膜が結合した複合高分子電解質膜を形成する工程、および、前記複合高分子電解質膜の一方の面にアノードの触媒層を結合させ、他方の面にカソードの触媒層を結合させる工程を有することを特徴とする燃料電池用電解質膜－電極接合体の製造方法。

【請求項7】 弾性率が高い第1の高分子電解質膜上に、片面毎あるいは両面同時に高分子電解質溶液を塗布し、これを乾燥して、前記第1の高分子電解質膜の両面のそれぞれに、弾性率が低い第2および第3の高分子電解質膜を形成し、前記第1～3の高分子電解質膜が結合した複合高分子電解質膜を形成する工程、および、前記複合高分子電解質膜の一方の面にアノードの触媒層を結合させ、他方の面にカソードの触媒層を結合させる工程を有することを特徴とする燃料電池用電解質膜－電極接合体の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、高分子電解質型燃料電池（以下、PEFCで表す）に使用する高分子電解質膜と電極との接合体、およびその製造方法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】

PEFCは、水素などの燃料ガスと酸素を含有する空気などの酸化剤ガスとを電気化学的に反応させることで、化学エネルギーを電気エネルギーと熱に変換させるものである。PEFCの発電要素を構成する電解質膜－電極接合体（以下、

MEAで表す) の一例を図10(a)を用いて説明する。プロトンを選択的に輸送する高分子電解質膜91の両面のそれぞれに、アノード側触媒層94およびカソード側触媒層96が密着して配置されている。これらの触媒層94および96は、白金系の金属触媒を担持した炭素粉末を主成分とし、これにプロトン伝導性の高分子電解質を混合した層である。

【0003】

これらの触媒層94および96の外側に、ガス透過性と電子導電性を有するアノード側ガス拡散層93およびカソード側ガス拡散層95をそれぞれ密着させて配置することでMEAが構成される。通常、ガス拡散層93および95には、カーボンペーパーやカーボクロスなどを撥水处理した通気性を有する導電性材料が使用されている。

【0004】

このMEAを用いたPEFCでは、燃料ガスあるいは酸化剤ガスが、ガス拡散層93あるいは95の外側に配したセパレータ板に設けられたガス通路から供給され、ガス拡散層93あるいは95を通過して触媒層94あるいは96に到達する。これらの燃料ガスや酸化剤ガスが外部にリークしたり、互いに混合したりしないように、ガス拡散層93あるいは95の周囲には、高分子電解質膜を挟んでガスシール材やガスケットが配置されている。

【0005】

PEFCから電力を取り出すためには、高分子電解質膜中をプロトンが移動しなければならない。そのプロトンは、アノード側触媒層94のなかで次式(1)の反応によって生じる。

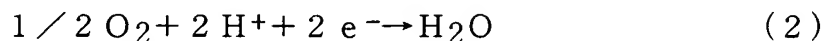
【0006】



【0007】

カソード側触媒層96では、アノードから移動してきたプロトンと酸素との次式(2)の反応により水が生成する。

【0008】



【0009】

高分子電解質としては、 $-CF_2-$ を主鎖とし、これにスルホン酸基 ($-SO_3H$) を末端官能基とする側鎖を導入したパーフルオロカーボンスルホン酸、例えば、Nafion (デュポン社製)、Flemion (旭硝子 (株) 製)、および Aciplex (旭化成 (株) 製) などの名で販売されているものが一般的に使用されている。これらの高分子電解質では、スルホン酸が凝集してできた三次元ネットワーク状に広がる導通路が、プロトン伝導性のチャネルとして機能する。

【0010】

PEFCの性能は、同一の電流密度で作動させたときのアノード側ガス拡散層 93 およびカソード側ガス拡散層 95 の間の電位差 (セル電圧) で評価される。MEAは各構成要素が層状に直列に接続されているため、最も内部抵抗が高い層である高分子電解質膜 91 がセル電圧、すなわちPEFCの性能を大きく左右する。従って、MEAの内部抵抗値を減少させるためには、すなわちプロトン伝導性を高めるためには、より薄い膜厚の高分子電解質膜を使用することが必要になる。

【0011】

従来のMEAの代表的な製造方法には二通りの方法がある。第1の製造方法は、まず触媒層を高分子電解質膜の表面に形成し、これにガス拡散層を結合させる方法である。この触媒層は、まず、予め金属触媒が担持された炭素粉末と高分子電解質を含む触媒ペーストをポリプロピレン、ポリエチレンテレフタレート、あるいはポリ4フッ化エチレンなどのフィルムからなる支持体上に塗布し、乾燥して形成される。

【0012】

次に、支持体上に形成された触媒層を高分子電解質膜の両面にホットプレスあるいは熱ロールによって転写する。次いで、支持体を触媒層から剥離して、触媒層付き高分子電解質膜を形成する。上記の転写法以外に、高分子電解質膜上に印刷やスプレーなどで触媒ペーストを塗布し、乾燥して両面にそれぞれ触媒層を形成する方法もある。ホットプレスあるいは熱ロールによって熱圧着することによ

り、これらの触媒層の両面にカーボンペーパーおよびカーボクロスなどからなるガス拡散層をそれぞれ取り付けてMEAを作製する。

【0013】

第2の製造方法は、予め触媒層を形成したガス拡散層をその触媒層を内側にし、高分子電解質膜の両面にそれぞれ重ね合わせ、ホットプレスあるいは熱ロールによって熱圧着することにより、第1の製造方法の場合と同じ構造のMEAを作製する方法である。上記の触媒層は、触媒ペーストを印刷法やスプレー法などでガス拡散層の上に塗布し、乾燥する方法などで形成される。

【0014】

ガス拡散層は繊維状などのカーボンなので、その表面を完全に平滑にすることは困難であり、通常は多数の小さな突起部が存在している。そのため、従来のMEAでは、ホットプレスあるいは熱ロールによって熱圧着する際、または単電池を組み立てる際に、図10(b)のようにアノード側およびカソード側のガス拡散層93および95上の突起部99が触媒層94および96、および高分子電解質膜91を圧縮して突き破り、アノードとカソードが互いに接触するという現象が発生しやすい。この問題の解決は、内部短絡を引き起こすことのないPEFCを提供するために極めて重要な課題である。

【0015】

【発明が解決しようとする課題】

本発明は、上記の従来の問題を解決し、アノードとカソードが確実に隔離され、内部抵抗が低く、かつ有効反応表面積が大きいMEAを提供することを目的とする。さらに本発明は、このようなMEAを容易に製造できる方法を提供することを目的とする。

【0016】

【課題を解決するための手段】

本発明の第1の燃料電池用電解質膜－電極接合体は、高分子電解質膜とその両面に配した一対の電極を有し、前記高分子電解質膜のうち、少なくとも前記一対の電極で挟まれた領域に、粒子状、繊維状、あるいは布状の電気絶縁体を含むことを特徴とするものである。

【0017】

本発明の第2の燃料電池用電解質膜－電極接合体は、高分子電解質膜とその両面に配した一对の電極を有し、前記高分子電解質膜中に、その周辺部の高分子電解質よりも高い弾性率を有する高分子電解質の部分が点在あるいは層状に存在することを特徴とするものである。

【0018】

本発明の燃料電池用電解質膜－電極接合体の第1の製造方法は、高分子電解質膜上に粒子状、繊維状、あるいは布状の電気絶縁体を散布あるいは載置する工程、および、前記電気絶縁体を散布あるいは載置した高分子電解質膜の一方の面にアノードの触媒層側を結合させ、他方の面にカソードの触媒層側を結合させる工程を有することを特徴とするものである。

【0019】

本発明の燃料電池用電解質膜－電極接合体の第2の製造方法は、第1の高分子電解質膜上に高分子電解質溶液を塗布する工程、前記高分子電解質溶液の塗布面に、粒子状、繊維状、あるいは布状の電気絶縁体を散布あるいは載置する工程、前記電気絶縁体を散布あるいは載置した高分子電解質溶液を乾燥して、前記電気絶縁体を含む第2の高分子電解質膜を形成し、前記第1および第2の高分子電解質膜が結合した複合高分子電解質膜を形成する工程、および、前記複合高分子電解質膜の一方の面にアノードの触媒層を結合させ、他方の面にカソードの触媒層を結合させる工程を有することを特徴とするものである。

【0020】

本発明の燃料電池用電解質膜－電極接合体の第3の製造方法は、第1の高分子電解質膜上に粒子状、繊維状、あるいは布状の電気絶縁体を散布あるいは載置する工程、前記第1の高分子電解質膜の電気絶縁体を散布あるいは載置した側の面に、第2の高分子電解質膜を結合させて複合高分子電解質膜を形成する工程、および、前記複合高分子電解質膜の一方の面にアノードの触媒層を結合させ、他方の面にカソードの触媒層を結合させる工程を有することを特徴とするものである。

【0021】

本発明の燃料電池用電解質膜－電極接合体の第4の製造方法は、第1の高分子電解質膜上に、熱重合性または光重合性の多官能モノマーおよび高分子電解質を含む溶液を所定のパターンで塗布する工程、前記塗布した溶液への光照射および加熱、あるいは加熱により、前記第1の高分子電解質膜上に、弾性率が高い高分子電解質層を所定のパターンで形成する工程、前記第1の高分子電解質膜の高分子電解質層を形成した側の面に、高分子電解質溶液を塗布する工程、前記塗布した高分子電解質溶液を乾燥して前記高分子電解質層を含む第2の高分子電解質膜を形成し、前記第1および第2の高分子電解質膜が結合した複合高分子電解質膜を形成する工程、および、前記複合高分子電解質膜の一方の面にアノードの触媒層を結合させ、他方の面にカソードの触媒層を結合させる工程を有することを特徴とするものである。

【0022】

本発明の燃料電池用電解質膜－電極接合体の第5の製造方法は、弾性率が高い第1の高分子電解質膜上に、片面毎あるいは両面同時に高分子電解質溶液を塗布し、これを乾燥して、前記第1の高分子電解質膜の両面のそれぞれに、弾性率が低い第2および第3の高分子電解質膜を形成し、前記第1～3の高分子電解質膜が結合した複合高分子電解質膜を形成する工程、および、前記複合高分子電解質膜の一方の面にアノードの触媒層を結合させ、他方の面にカソードの触媒層を結合させる工程を有することを特徴とするものである。

【0023】

上記本発明の燃料電池用電解質膜－電極接合体の第1～5の製造方法における、高分子電解質膜あるいは複合高分子電解質膜の一方の面にアノードの触媒層を結合させ、他方の面にカソードの触媒層を結合させる工程では、少なくとも加圧下でこれらを結合させるのが好ましく、熱圧着で結合させるのがより好ましい。

【0024】

【発明の実施の形態】

本発明の燃料電池用電解質膜－電極接合体は、アノードとカソードの間に介在する高分子電解質膜中の、少なくともアノード側とカソード側の電極（ガス拡散層）に挟まれる領域の高分子電解質膜中に、高分子電解質よりも硬く、あるいは

弾性率が高い電気絶縁体を含ませるか、あるいは、前記高分子電解質膜中にその周辺部より弾性率が高い高分子電解質の部分的形成させることを最大の特徴とするものである。本発明により、製造工程中の特に熱圧着工程で印加される応力によって、高分子電解質膜が圧縮された時でも、アノード側およびカソード側のガス拡散層表面の突起部による高分子電解質膜の破損を抑止できる。これによって、アノードとカソードが近接した均一な間隔で確実に隔離されて、電極相互間が確実に電氣的に絶縁される。その結果、内部短絡がなく、内部抵抗が低いMEAを提供することができる。

【0025】

即ち、アノードとカソードの間に介在する上記の電気絶縁体あるいは高弾性高分子電解質の部分が、両電極を一定間隔以下で近接させないためのスペーサの役割を果たすので、高分子電解質膜が熱圧着工程で圧縮されて軟化した場合でも、アノード側あるいはカソード側の拡散層上の突起部が対極の拡散層と接触することによる短絡を防止できる。

【0026】

さらに、上記のスペーサを高分子電解質膜中に存在させることで、熱圧着時の加圧力を高めることが可能となり、軟化した高分子電解質を触媒層およびガス拡散層の中に侵入させることができる。これによって、反応ガス、高分子電解質、および、カーボンが共存する3相界面の面積が増大する。その結果、MEAの有効反応表面積が増大し、これを用いたPEFCの作動電圧を高めることができる。

【0027】

図1(a)および(b)に、本発明の第1の燃料電池用電解質膜-電極接合体の1例の断面を示す。高分子電解質膜11中に粒子状の電気絶縁体12が分散され、この電気絶縁体12は、アノード17とカソード18の間のスペーサとして両極間に介在している。アノード側およびカソード側の触媒層14および16に接するガス拡散層13および15上に突起部19が存在している場合でも、この電気絶縁体12のスペーサとしての役割によって、図1(b)に示すように、高分子電解質膜11の破損が抑止され、アノード17とカソード18が近接した均

一な間隔で隔離されたMEAが構成される。

【0028】

図2に、上記の図1(a)のMEAにおける高分子電解質膜と電極との近接部付近を模式的に拡大した断面を示す。図2(a)の熱圧着前の状態では、高分子電解質膜21と、アノード側およびカソード側のガス拡散層を構成するカーボン繊維23および25との間には、アノード側触媒層中およびカソード側触媒層中の金属触媒担持炭素粒子24および26が存在する。図2(b)の熱圧着後の状態では、高分子電解質膜が軟化温度付近まで加熱され、加圧されたことにより、カーボン繊維23および25と炭素粒子24および26がともに、電気絶縁体22に近接あるいは接触するまで、高分子電解質膜21が圧縮されて薄膜化している。

【0029】

ガス拡散層は、カーボンペーパーやカーボンクロスなどのカーボン繊維23および25を絡み合わせた材料なので、そのネットワークの空隙に、加熱されて軟化した高分子電解質膜21が侵入する。さらに、触媒層は脆いため、熱圧着時に層構造が一部崩れて分散した炭素粒子24および26と、カーボン繊維23および25、およびこれに侵入した高分子電解質膜21とが混ざり合った層が形成される。これにより、金属触媒を有効に作用させるために必要な、前記の3相界面の面積が拡大される。また、電気絶縁体22がアノードとカソードの間の間隔を均一に保つスペーサの役割を果たしているため、両極間を隔離する高分子電解質膜21の実質的な膜厚を熱圧着により薄くした場合でも、カーボン繊維23および25の先端部や突出部などが形成する突起部が高分子電解質膜21を貫通したり破損したりすることがない。

【0030】

本発明における電気絶縁体は、図2の粒子状のもの以外に、繊維状のものを高分子電解質膜中に点在させてもよい。さらに、布状のものを高分子電解質層と積層した形態で用いても良い。布状の電気絶縁体は多孔性を有するので、その細孔に高分子電解質を浸透させることで、イオン伝導性が付与される。このような電気絶縁体は、図2(a)のように高分子電解質膜の中間層に存在させることが好

ましい。これにより、高分子電解質膜と両電極をより強固に結合させ、かつ両電極ともに、前記 3 相界面を増大させることができる。

【0031】

電気絶縁体の粒径あるいは厚みは、圧着後の MEA の高分子電解質膜の膜厚と対応する関係にある。そのため、前記電気絶縁体の粒径あるいは厚みの好ましい値は、高分子電解質膜に要求されるプロトン伝導性と反応ガスのクロスリークのトレード・オフから決まる。プロトン伝導性の観点からは、 $20\mu\text{m}$ 以下が好ましい。また、燃料ガスと酸化剤ガスとのクロスリークは、膜厚が数 μm 以下になると急激に大きくなることから、この観点からは $5\mu\text{m}$ 以上が好ましい。従って、電気絶縁体の粒径あるいは厚みは $5\sim 20\mu\text{m}$ が好ましい。

【0032】

電気絶縁体が両極間のスペーサの役割を果たすためには、熱圧着時の塑性変形が少ない材料、すなわち、熱圧着時の温度における弾性率や硬度が高分子電解質より高いなどの特性を有する材料を選択する必要がある。電気絶縁体の材料としては、ガラス、セラミック、無機物あるいは有機物の結晶、雲母などの鉱物、樹脂、ゴム、エボナイト、植物繊維などを使用することができる。また、金属やカーボンなどの電気導電体に電気絶縁体をコーティングしたもの、さらには、架橋などで弾性率を高くしたプロトン伝導性樹脂、プロトン伝導性を持つ架橋型の陽イオン交換樹脂、無機多孔性物質に高分子電解質を染み込ませたものなど、プロトン伝導チャンネルを有する電気絶縁体を用いることもできる。

【0033】

図 3 に、本発明の第 2 の燃料電池用電解質膜－電極接合体の 1 例における高分子電解質膜と電極との近接部付近を模式的に拡大した断面を示す。図 3 (a) の熱圧着前の状態では、高分子電解質膜 31 と、アノード側およびカソード側のガス拡散層を構成するカーボン繊維 33 および 35 との間には、アノード側触媒層およびカソード側触媒層を構成する金属触媒担持炭素粒子 34 および 36 が存在している。図 3 (b) の熱圧着後の状態では、高分子電解質膜 31 が弾性率が高い高分子電解質部分 32 の厚みにほぼ等しいまでに均一な厚みで薄膜化されている。そして、カーボン繊維 33 および 35 がともに、弾性率が高い高分子電解質

部分 32 に殆ど接触するまで近接している。

【0034】

図 2 (b) の場合と同様に、図 3 (b) では、熱圧着によりカーボン繊維 33 および 35 と炭素粒子 34 および 36 が軟化した高分子電解質膜 31 とが、前記 3 相界面を形成し、MEA の有効反応表面積を増大させている。高分子電解質膜中に、周辺より弾性率の高い高分子電解質部分を形成する上記の MEA では、スペーサ部分にもプロトン伝導性を持たせることができるため、これを用いた PEF C の作動電圧を高めることが可能となる。

【0035】

前記の弾性率の高い部分は、高分子電解質膜中に点在させるか、層状に形成する方法を採ることができる。特に、高分子電解質膜と両電極をより強固に結合させ、かつ両電極ともに、前記 3 相界面を増大させるためには、これらの弾性率の高い部分を高分子電解質膜の中間層に存在させることが好ましい。例えば、溶媒キャスト法による低弾性率の 2 枚の高分子電解質膜の中間層に、重合性多官能モノマーで架橋された高弾性の高分子電解質を層状に介在させたもの、前記高弾性の高分子電解質層を点在させて形成させた高分子電解質膜上に、溶媒キャスト法により高分子電解質膜を形成したもの、あるいは、溶媒キャスト法による 2 枚の高分子電解質膜の間に、熱押し出し法で形成した高弾性率の高分子電解質膜を介在させたものなどを、複合高分子電解質膜を用いることが好ましい。

【0036】

前記高弾性の高分子電解質層のパターニングとしては、規則的または不規則な点状、島状、ストライプ状、あるいは網目状などのいずれの形態で高分子電解質膜中に点在させてもよい。この高弾性高分子電解質層のパターニングには、孔のないシート状の層を形成することも含まれる。この高弾性高分子電解質層はプロトン伝導性を有するので、前記シート状の層を用いた場合でも、MEA のプロトン伝導性を損なうことはない。

【0037】

前記の高分子電解質膜中の高弾性率の高分子電解質層は、例えば、重合性多官能モノマーと高分子電解質を、有機溶媒、水あるいはそれらの混合溶媒に、それ

ぞれ 0.1 ~ 10 重量% および 5 ~ 20 重量% の濃度で溶かした溶液を、低弾性率の高分子電解質膜上に塗布し、これに熱または紫外線を照射し、架橋重合させて形成させることができる。熱重合性あるいは光重合性の多官能モノマー、すなわち架橋可能なモノマーとしては、エチレングリコールジメタクリレート、ジエチレングリコールジメタクリレート、トリエチレングリコールジメタクリレート、ネオペンチルグリコールジメタクリレート、プロピレンエチレングリコールジメタクリレート、1,4-ブタンジオールジメタクリレート、1,3-ブタンジオールジメタクリレート、1,6-ヘキサジオールジメタクリレート、1,9-ノナンジオールジメタクリレート、1,10-デカンジオールジメタクリレート、トリメチロールプロパントリメタクリレート、グリセリンジメタクリレート、2-ヒドロキシ-3-アクリロイロキシプロピルメタクリレート、トリエチレングリコールジアクリレート、プロピレンエチレングリコールジアクリレート、1,6-ヘキサジオールジアクリレート、1,9-ノナンジオールジアクリレート、ジメチロールトリシクロデカンジアクリレート、トリメチロールプロパントリアクリレート、ペンタエリスリトールトリアクリレート、ヒドロキシピバリン酸ネオペンチルグリコールジアクリレート、ポリテトラメチレングリコールジアクリレート、およびジトリメチロールプロパンテトラアクリレートなどを用いることができる。

【0038】

本発明の燃料電池用電解質膜-電極接合体の第1の製造方法は、高分子電解質膜上に粒子状あるいは繊維状の電気絶縁体を散布し、あるいは布状の電気絶縁体を載置し、その散布面あるいは載置面に一方の電極を、他方の面に、他方の電極をそれぞれ結合させることを特徴とする。この製造方法には、極めて簡単な工程によってスペーサとなる電気絶縁体をアノードとカソードの間に介在させたMEAを作製できる利点がある。

【0039】

この製造方法によるMEAの製造プロセスを図4に例示する。但し、ガス拡散層上の突起部は省略して図示している。まず、図4(a)のように、高分子電解質膜41上に粒子状の電気絶縁体42を均一に散布する。次いで、高分子電解質

膜 4 1 の両面に、転写法によりアノード側触媒層 4 4 およびカソード側触媒層 4 6 を形成して、触媒層付き高分子電解質膜を作製する。次いで、この触媒層付き高分子電解質膜の両面に、アノード側ガス拡散層 4 3 およびカソード側ガス拡散層 4 5 を圧着して結合させ、図 4 (b) のように、粒子状の電気絶縁体 4 2 がアノードとカソードの間にスペーサとして介在する ME A を作製する。この圧着工程では、熱ロールやホットプレスなどにより熱圧着を行うことが好ましい。

【0040】

電気絶縁体の散布は、ガス拡散層に接する領域以外の領域への電気絶縁体の分散を防ぐことが好ましく、そのためにはガス拡散層と同じ大きさの窓を有する金属マスクを載せた高分子電解質膜上に電気絶縁体を分散させる方法が好ましい。ガス拡散層に接する領域以外の領域、すなわち、高分子電解質膜の周縁部に電気絶縁体が多く存在すると、後の工程でその部分にガスケットを圧着する場合に却って妨げになる。

【0041】

本発明の燃料電池用電解質膜－電極接合体の第 2 の製造方法は、高分子電解質膜上に高分子電解質溶液を塗布し、その塗布面に粒子状あるいは繊維状の電気絶縁体を散布し、あるいは布状の電気絶縁体を載置し、前記塗布液を乾燥して複合高分子電解質膜を形成し、その複合高分子電解質膜の両面に、アノードおよびカソードを結合させる方法である。

【0042】

この製造方法による ME A の製造プロセスを図 5 に例示する。但し、ガス拡散層上の突起部は省略して図示している。まず、図 5 (a) のように、支持体 5 9 上にキャスト法により第 1 の高分子電解質膜 5 7 a を形成する。次いで、この高分子電解質膜 5 7 a 上に高分子電解質溶液 5 8 を図 5 (b) のように塗布する。次いで、図 5 (c) のように、塗布した高分子電解質溶液 5 8 が乾かないうちに、塗布面に粒子状の電気絶縁体 5 2 を均一に散布し、沈降させる。次いで、塗布した高分子電解質溶液 5 8 を乾燥して、溶媒を除去することで、図 5 (d) のように、第 1 の高分子電解質膜 5 7 a 上に第 2 の高分子電解質膜 5 7 b を形成する。これにより、中間層に電気絶縁体 5 2 が分散して存在する複合高分子電解質膜

51が形成される。

【0043】

この複合高分子電解質膜51の両面に、図4の場合と同様の方法で、アノード側触媒層54およびカソード側触媒層56を形成して、触媒層付き高分子電解質膜を作製し、その両面にアノード側ガス拡散層53およびカソード側ガス拡散層55を圧着して結合させ、図5(e)のように、粒子状の電気絶縁体52がアノードとカソードの間にスペーサとして介在するMEAを作製する。上記の圧着工程では、熱ロールやホットプレスなどにより熱圧着を行うことが好ましい。

【0044】

本発明の燃料電池用電解質膜－電極接合体の第3の製造方法は、高分子電解質膜上に粒子状あるいは繊維状の電気絶縁体を散布し、あるいは布状の電気絶縁体を載置し、電気絶縁体を散布あるいは載置した側の高分子電解質膜面に、別の高分子電解質膜を結合させて複合高分子電解質膜を形成し、その複合高分子電解質膜の両面に、アノードおよびカソードを結合させる方法である。

【0045】

この製造方法によるMEAの製造プロセスを図6に例示する。但し、ガス拡散層上の突起部は省略して図示している。まず、図6(a)のように、支持体69a上にキャスト法により第1の高分子電解質膜67aを形成する。次いで、図6(b)のように、第1の高分子電解質膜67a上に、粒子状の電気絶縁体を散布する。次いで、図6(c)のように、第1の高分子電解質膜67aの電気絶縁体を散布した側の面に、別の支持体69b上にキャスト法により形成された第2の高分子電解質膜67bを重ね合わせ、熱ローラー68で両者を圧着する。

【0046】

これにより、図6(d)のように、第1および第2の高分子電解質膜67aおよび67bが結合し、中間層に電気絶縁体52が分散して存在する複合高分子電解質膜61が形成される。この複合高分子電解質膜61の両面に、図4の場合と同様の方法で、アノード側触媒層64およびカソード側触媒層66を形成して、触媒層付き高分子電解質膜を作製し、その両面に、アノード側ガス拡散層63およびカソード側ガス拡散層65を圧着して結合させ、図6(e)のように、粒子

状の電気絶縁体 62 がアノードとカソードの間にスペーサとして介在する MEA を作製する。

【0047】

上記本発明の第 1 ～ 3 の製造方法において用いる電気絶縁体としては、布状など多様な形態のものを用いることができるが、高分子電解質膜上に容易に散布することができる粒子状あるいは繊維状のものを用いることが特に好ましい。

【0048】

本発明の燃料電池用電解質膜－電極接合体の第 4 の製造方法は、高分子電解質膜上に、熱重合性または光重合性の多官能モノマーを含む高分子電解質溶液を所定のパターンで塗布し、多官能モノマーを硬化させて高分子電解質層を所定のパターンで形成し、その上に高分子電解質溶液を塗布し、乾燥して複合高分子電解質膜を形成する。この複合高分子電解質膜の両面に、アノードおよびカソードを結合させる方法である。

【0049】

この製造方法による MEA の製造プロセスを図 7 に例示する。但し、ガス拡散層上の突起部は省略して図示している。まず、図 7 (a) のように、支持体 79 上にキャスト法により第 1 の高分子電解質膜 77a を形成する。次いで、図 7 (b) のように、第 1 の高分子電解質膜 77a 上に、多官能モノマーを含む高分子電解質溶液 78 を島状に点在させるパターンで塗布する。次いで、図 7 (c) のように、多官能モノマーを含む高分子電解質溶液 78 を塗布した面に紫外線を照射して硬化させ、弾性率が高い高分子電解質部分 72 を、島状に点在するパターンで形成する。

【0050】

次いで、図 7 (d) のように、第 1 の高分子電解質膜 77a の高弾性率の高分子電解質部分 72 が形成された面に、高分子電解質溶液 70 を塗布し、これを乾燥して、第 2 の高分子電解質膜 77b を形成する。これにより、図 7 (e) のように、中間層に弾性率が高い高分子電解質部分 72 が点在する複合高分子電解質膜 71 が形成される。この複合高分子電解質膜 71 の両面に、図 4 の場合と同様の方法で、アノード側触媒層 74 およびカソード側触媒層 76 を形成して、触媒

層付き高分子電解質膜を作製し、その両面にアノード側ガス拡散層 73 およびカソード側ガス拡散層 75 を圧着して結合させ、図 7 (f) のように、硬化された高分子電解質層がアノードとカソードの間にスペーサとして介在する MEA を作製する。

【0051】

前記硬化した高分子電解質層のパターニングとしては、規則的または不規則な点状、島状、ストライプ状、あるいは網目状などのいずれでも良い。また、この高分子電解質層がプロトン伝導性を有するので、孔のないシート状にパターニングしてもよい。上記の圧着工程では、熱ロールやホットプレスなどにより熱圧着を行うことが好ましい。

【0052】

本発明の燃料電池用電解質膜－電極接合体の第 5 の製造方法は、弾性率の高い第 1 の高分子電解質膜の両面に、高分子電解質溶液を塗布し乾燥する溶媒キャスト法などにより、弾性率が低い第 2 および第 3 の高分子電解質膜を形成し、この 3 層構造の複合高分子電解質膜の両面に、アノードおよびカソードを結合させる方法である。

【0053】

この製造方法による MEA の製造プロセスを図 8 に例示する。但し、ガス拡散層上の突起部は省略して図示している。まず、熱押し出し法などによる高配向性かつ高弾性率の第 1 の高分子電解質膜 87 の一方の面に、図 8 (a) のように、5～20 重量%程度の濃度の高分子電解質溶液 88a を塗布する。次いで、これを乾燥して、図 8 (b) のように、第 1 の高分子電解質膜 87 上に、弾性率が低い第 2 の高分子電解質膜 80a を形成させる。次いで、図 8 (c) のように、第 1 の高分子電解質膜 87 の他方の面に、88a と同じ高分子電解質溶液 88b を塗布し、これを乾燥して、図 8 (d) のように、弾性率が低い第 3 の高分子電解質膜 80b を形成させる。このようにして、弾性率が高い高分子電解質膜 87 の両側に、弾性率が低い高分子電解質膜 80a および 80b を結合させた複合高分子電解質膜 81 が形成される。

【0054】

この複合高分子電解質膜 81 の両面に、図 4 の場合と同様の方法で、アノード側触媒層 84 およびカソード側触媒層 86 を形成して、触媒層付き高分子電解質膜を作製し、その両面にアノード側ガス拡散層 83 およびカソード側ガス拡散層 85 を圧着して結合させ、図 8 (e) のように、弾性率が高い高分子電解質膜がアノードとカソードの間にスペーサとして介在する MEA を作製する。

【0055】

上記の製造プロセスでは、第 2 および第 3 の高分子電解質膜を順次形成する方法を採ったが、これに代わり、第 1 の高分子電解質膜の両面に、高分子電解質溶液を塗布し、これらを乾燥することで、同時に第 2 および第 3 の高分子電解質膜を形成する方法を採ることもできる。第 1 の高分子電解質膜上に高分子電解質溶液を容易に塗布できる方法として、印刷法やダイコート法がある。上記の圧着工程では、熱ロールやホットプレスなどにより熱圧着を行うことが好ましい。

【0056】

上記の各製造プロセスでは、予め高分子電解質膜上に転写法で形成された触媒層上にガス拡散層を圧着して、アノードおよびカソードを形成すると同時に MEA を構成する方法を採ったが、本発明の製造方法においては、これに代わって、ガス拡散層上に触媒層を形成したアノードあるいはカソードを、高分子電解質膜の両側に圧着することで MEA を構成する方法を採ることもできる。また、印刷などにより高分子電解質膜に触媒ペーストを塗着して形成した触媒層上にガス拡散層を圧着して MEA を構成する方法を採ることもできる。

上記各製造プロセスでの圧着工程では、ホットプレス装置または熱ロール装置などを用いることができる。熱圧着時の圧力は $20 \sim 50 \text{ kg/cm}^2$ 、温度は $120 \sim 160^\circ\text{C}$ とすることが好ましい。

【0057】

【実施例】

次に、本発明を実施例により、さらに詳細に説明する。

【0058】

《実施例 1》

図 4 に示した製造プロセスにより MEA を作製した。

高分子電解質（旭硝子（株）製のFlemion）7重量%エタノール溶液30mlを直径20cmのシャーレに入れ、一昼夜室温で放置した後、130℃で30分乾燥させて厚さ30 μ mのキャスト法による高分子電解質膜41を作製した。この高分子電解質膜41に6cm \times 6cmの正形状に窓の空いたメタルマスクを載せ、これを、アクリル樹脂製の直径約50cmの中空半球状容器で覆い、その容器の頂上部の穴から電気絶縁体42として直径20 μ mのエポキシ樹脂粒子（積水化学工業（株）製：マイクロパール）の少量を乾燥チッ素ガスとともに噴霧した。これにより、高分子電解質膜41上に、電気絶縁体42を均等に散布した。

【0059】

次いで、触媒ペーストを膜厚50 μ mのポリプロピレンフィルム（東レ（株）製）の支持体上にバーコーターにより塗布し、室温で乾燥後、6cm \times 6cmの正方形に切り抜き、支持体付き触媒層を作製した。この触媒層の白金含有量は約0.2mg/cm²であった。触媒ペーストは、白金触媒を担持した炭素粉末5.0gに蒸留水を15cc加え、これに高分子電解質（旭硝子（株）製：Flemion）の9重量%エタノール溶液25.0gを加え、超音波振動を加えながらスターラーで1時間攪拌することにより調製した。

【0060】

次いで、電気絶縁体42が噴霧された領域の前記高分子電解質膜41面およびその領域の裏面に、それぞれ支持体付き触媒層の触媒層側を重ね合わせた。その外側をポリ4フッ化エチレンシートと耐熱ラバーシートで挟んで、ホットプレス装置により、加圧力40kg/cm²、温度135℃の条件で圧着し、触媒層44および46を高分子電解質膜41の両面に転写した後、支持体を剥離した。

【0061】

このようにして作製した触媒層付き高分子電解質膜の両側に、それぞれガス拡散層43および45を配置し、ポリ4フッ化エチレンシートで挟み、これをホットプレス装置により135℃で圧着して、MEAを作製した。作製したMEAのアノード側触媒層44とカソード側触媒層46間の間隔は18~20 μ mであり、その間隔も均一であった。ガス拡散層43および45は、カーボンペーパー（東

レ (株) 製) をフッ素樹脂分散液 (ダイキン工業 (株) 製: ND-1) に浸した後、300℃で焼成して作製した。

【0062】

《比較例 1》

高分子電解質膜上にエポキシ樹脂粒子を噴霧しない以外は、実施例 1 と同様に MEA を作製した。但し、ホットプレス装置による圧着工程での加圧力は、高分子電解質膜の破損によるアノードとカソードの接触を防ぐために、実施例 1 の場合より 30% 低くした。作製した MEA のアノード側触媒層とカソード側触媒層間の間隔は 24 ~ 28 μm であった。

【0063】

《実施例 2》

図 5 に示した製造プロセスにより MEA を作製した。高分子電解質 (旭硝子 (株) 製: Flemion) 7 重量% エタノール溶液をミニダイコーターにより、膜厚 50 μm のポリプロピレンフィルム (東レ (株) 製) からなる支持体 59 に塗布し、室温で放置した後、130℃で 10 分乾燥させて厚さ 5 μm の高分子電解質膜 57a を形成した。次いで、高分子電解質膜 57a 上に、高分子電解質溶液 58 として、高分子電解質 (旭硝子 (株) 製: Flemion) 7 重量% エタノール溶液をミニダイコーターで塗布し、塗布直後の塗布面に、実施例 1 と同様の電気絶縁体 52 を均等に噴霧した。次いで、これを室温で放置した後、130℃で 30 分間乾燥させて厚さ 30 μm の複合高分子電解質膜 51 を作製した。

【0064】

次いで、実施例 1 と同様に、触媒層 54 および 56 を複合高分子電解質膜 51 の両面に転写して形成し、これら触媒層 54 および 56 の外側にガス拡散層 53 および 55 を配置し、圧着して MEA を作製した。アノード側触媒層 54 とカソード側触媒層 56 間の間隔は 18 ~ 20 μm であり、その間隔も均一であった。

【0065】

《実施例 3》

図 7 に示した製造プロセスにより MEA を作製した。実施例 2 と同様の方法で

支持体 79 上に形成した厚さ $5\text{ }\mu\text{m}$ の高分子電解質膜 77a 上に、複合高分子電解質溶液 78 を、 1 mm 四方のモザイクパターンを有する印刷版により、スクリーン印刷した。複合高分子電解質溶液 78 としては、高分子電解質（旭硝子（株）製：Flemion）、架橋性モノマー（1, 6-ヘキサンジオールジアクリレート）、および紫外線重合開始剤（チバガイギ（株）製：ダロキュア 1173）を、それぞれ 9 重量%、2 重量%、および 0.1 重量%の濃度で含むエタノール溶液を用いた。

【0066】

高分子電解質膜 77a 上に印刷された複合高分子電解質溶液 78 を室温で乾燥させた後、その印刷面に高圧水銀灯により、 $100\text{ mW}/\text{cm}^2$ の紫外線を 60 秒間照射した後、 130°C で 30 分間乾燥した。これにより、印刷された複合高分子電解質溶液 78 中のモノマーを架橋重合させ、硬化した高弾性率の高分子電解質部分 72 を形成した。次いで、高弾性率の高分子電解質部分 72 がパターンニングされた側の高分子電解質膜 77a の面に、高分子電解質（旭硝子（株）製：Flemion）7 重量%エタノール溶液をミニダイコーターで塗布し、室温で放置した後、 130°C で 30 分間乾燥し、厚さ $30\text{ }\mu\text{m}$ の複合高分子電解質膜 71 を作製した。

【0067】

次いで、実施例 1 と同様にして、触媒層 74 および 76 を複合高分子電解質膜 71 の両面にそれぞれ転写して形成し、この触媒層付き高分子電解質膜を用いて、実施例 1 と同様の方法で、MEA を作製した。アノード側触媒層 74 とカソード側触媒層 76 の間隔は $20\sim 22\text{ }\mu\text{m}$ であった。また、その間隔も均一であった。

【0068】

実施例 1、比較例 1、実施例 2、および実施例 3 で作製したそれぞれの MEA を用い、PEFC の単電池を構成した。図 9 にこれらの代表例として実施例 1 の MEA を用いた単電池の断面図を示す。まず、MEA 中の高分子電解質膜 41 の周縁部の両側に、ガスケット 100 および 101 をそれぞれ熱圧着して、ガスケット付き MEA を構成した。ガス拡散層 43 あるいは 45 の外側には、アノード

側ガス流路102あるいはカソード側ガス流路103を有するセパレータ板104あるいは105を取り付けた。さらに、セパレータ板104および105の外側には、それぞれ冷却水流路106および107を配設した。

【0069】

このようにして作製した各単電池の温度を75℃に保ち、アノード側に露点が70℃になるように加温・加湿した水素ガスを、カソード側に30℃の露点になるように加温・加湿した空気をそれぞれ供給した。これらの単電池について、水素利用率70%、酸素利用率40%の条件で作動させ、放電電流密度とセル電圧の関係を調べた。図11にその結果を示す。

【0070】

図11から、実施例1～3では、比較的乾燥した条件で作動させたにも拘わらず、いずれも同等の良好な電池特性を示していることが分かる。一方、比較例1は実施例1～3と比較して低いセル電圧を示した。MEAの断面調査から、比較例1では、アノードとカソードの間隔は24～28 μm と、実施例1～3よりも大きく、電解質膜の膜厚が厚いことが確認された。これにより、比較例1では、内部抵抗が高くなり、セル電圧が低下したものと考えられる。また、比較例1では、局部的には電極間の間隔が10 μm と極めて薄い部分もあり、熱圧着時の加圧力のバランスの取り方によっては、高分子電解質膜が破けてアノードとカソードが接触する危険性があることが分かった。

【0071】

【発明の効果】

本発明により、電極間の短絡を引き起こすことなく、内部抵抗が低く、有効反応表面積の大きなMEAを提供することができる。このMEAを用いて高信頼性の高性能型燃料電池を構成することが可能となる。

【図面の簡単な説明】

【図1】

本発明による電解質膜－電極接合体の縦断面図である。

【図2】

本発明による電解質膜－電極接合体の要部を拡大した縦断面図である。

【図 3】

本発明による他の電解質膜－電極接合体の要部を拡大した縦断面図である。

【図 4】

本発明の第 1 の製造方法による電解質膜－電極接合体の製造工程を例示する縦断面図である。

【図 5】

本発明の第 2 の製造方法による電解質膜－電極接合体の製造工程を例示する縦断面図である。

【図 6】

本発明の第 3 の製造方法による電解質膜－電極接合体の製造工程を例示する縦断面図である。

【図 7】

本発明の第 4 の製造方法による電解質膜－電極接合体の製造工程を例示する縦断面図である。

【図 8】

本発明の第 5 の製造方法による電解質膜－電極接合体の製造工程を例示する縦断面図である。

【図 9】

本発明の実施例における燃料電池の単電池の縦断面図である。

【図 10】

従来の電解質膜－電極接合体の縦断面図である。

【図 11】

本発明の実施例および比較例の単電池の作動特性を示す図である。

【符号の説明】

11、21、31、41、51、57、67、77、81、90 高分子電解質膜

12、22、42、52、62 電気絶縁体

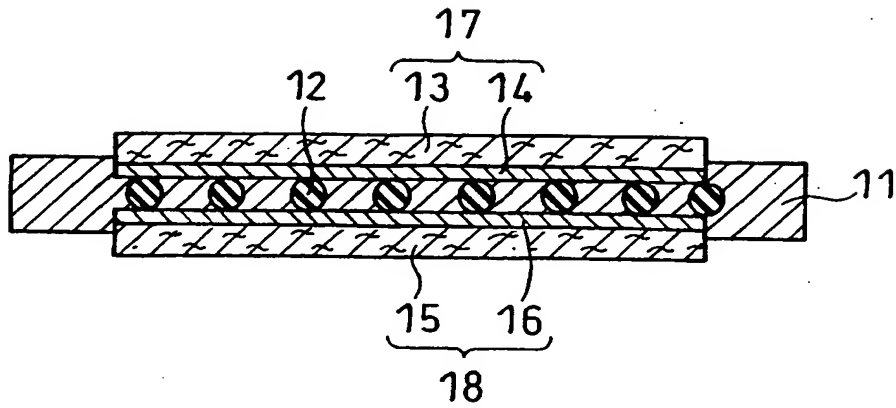
13、15、43、45、53、55、63、65、73、75、83、85、93、95 ガス拡散層

14、16、44、46、54、56、64、66、74、76、84、
86、94、96 触媒層
17 アノード
18 カソード
19、99 突起部
23、25、33、35 カーボン繊維
24、26 34、46 炭素粒子
32、72 弾性率が高い高分子電解質部分
58、88 高分子電解質溶液
59、69、79 支持体
51、61、71、81 複合高分子電解質膜
68 熱ローラー
78 複合高分子電解質溶液
87 弾性率が高い高分子電解質膜
100、101 ガスケット
102、103 ガス流路
104、105 セパレータ板
106、107 冷却水流路

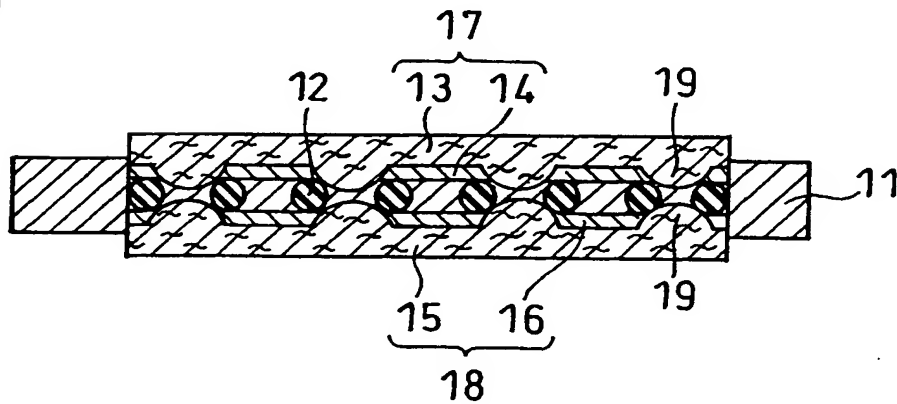
【書類名】 図面

【図 1】

(a)

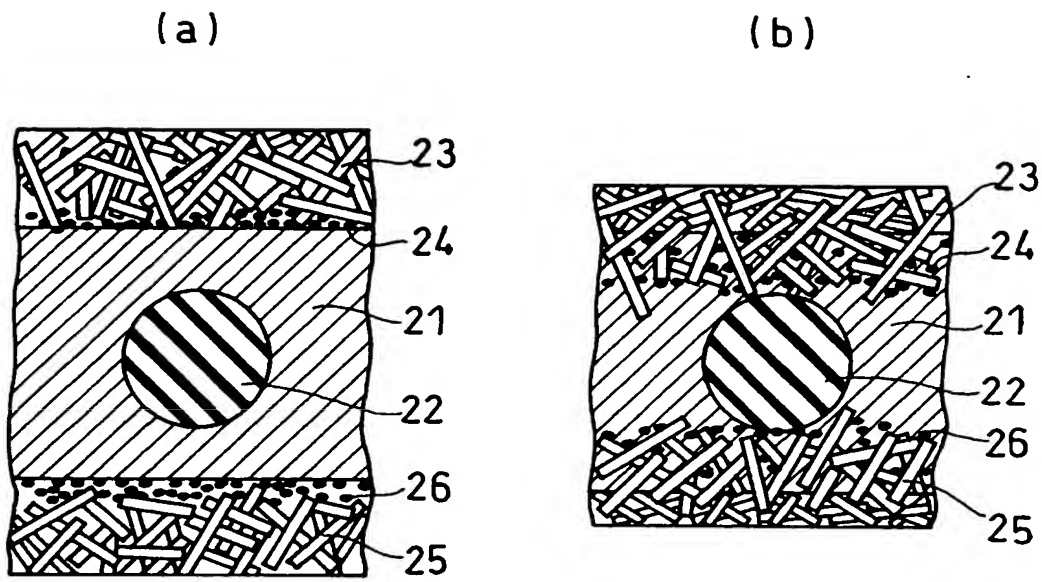


(b)

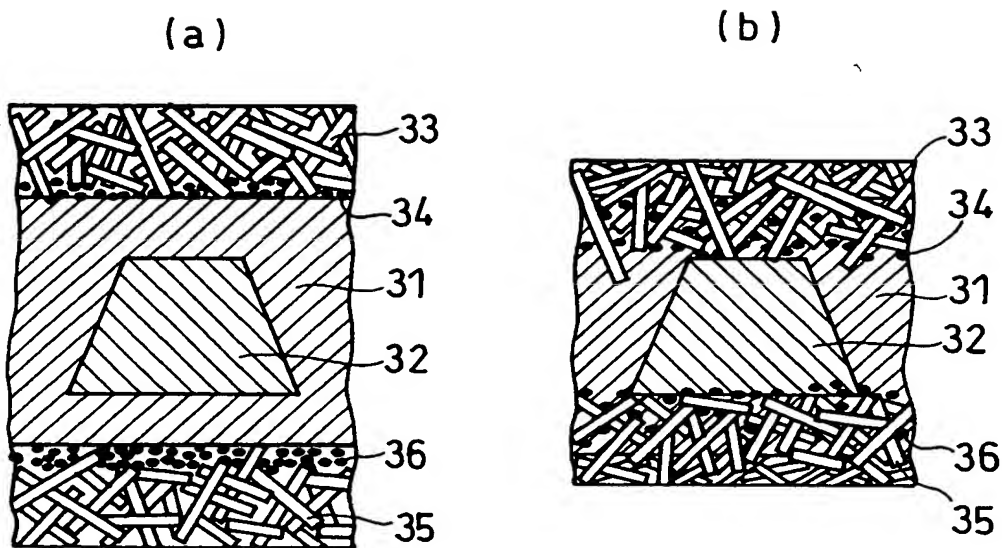


- | | |
|--------------|------------|
| 11 高分子電解質膜 | 12 電気絶縁体 |
| 13, 15 ガス拡散層 | 14, 16 触媒層 |
| 17 アノード | 18 カソード |

【図 2】

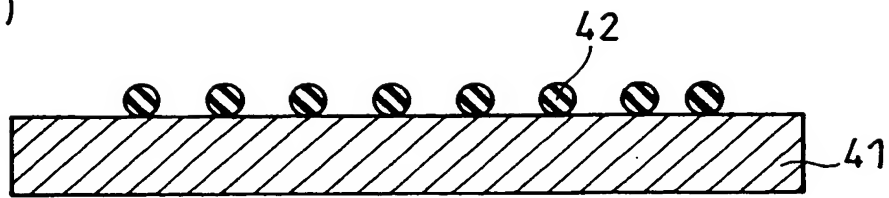


【図 3】

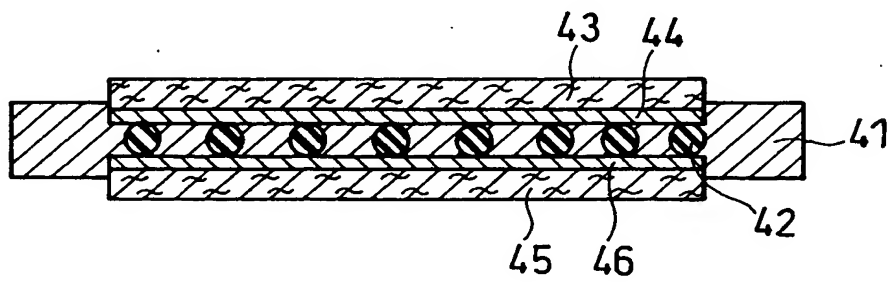


【図 4】

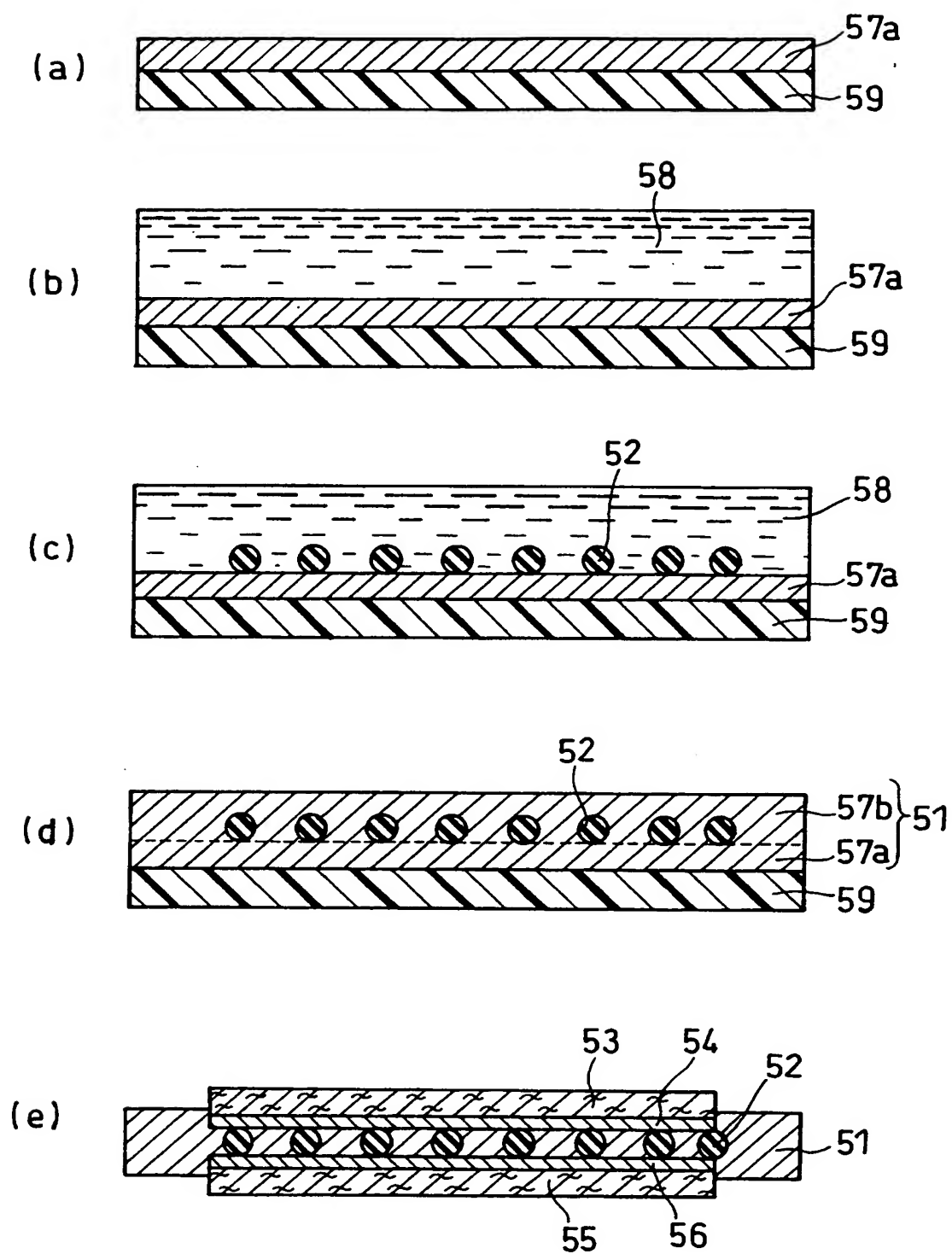
(a)



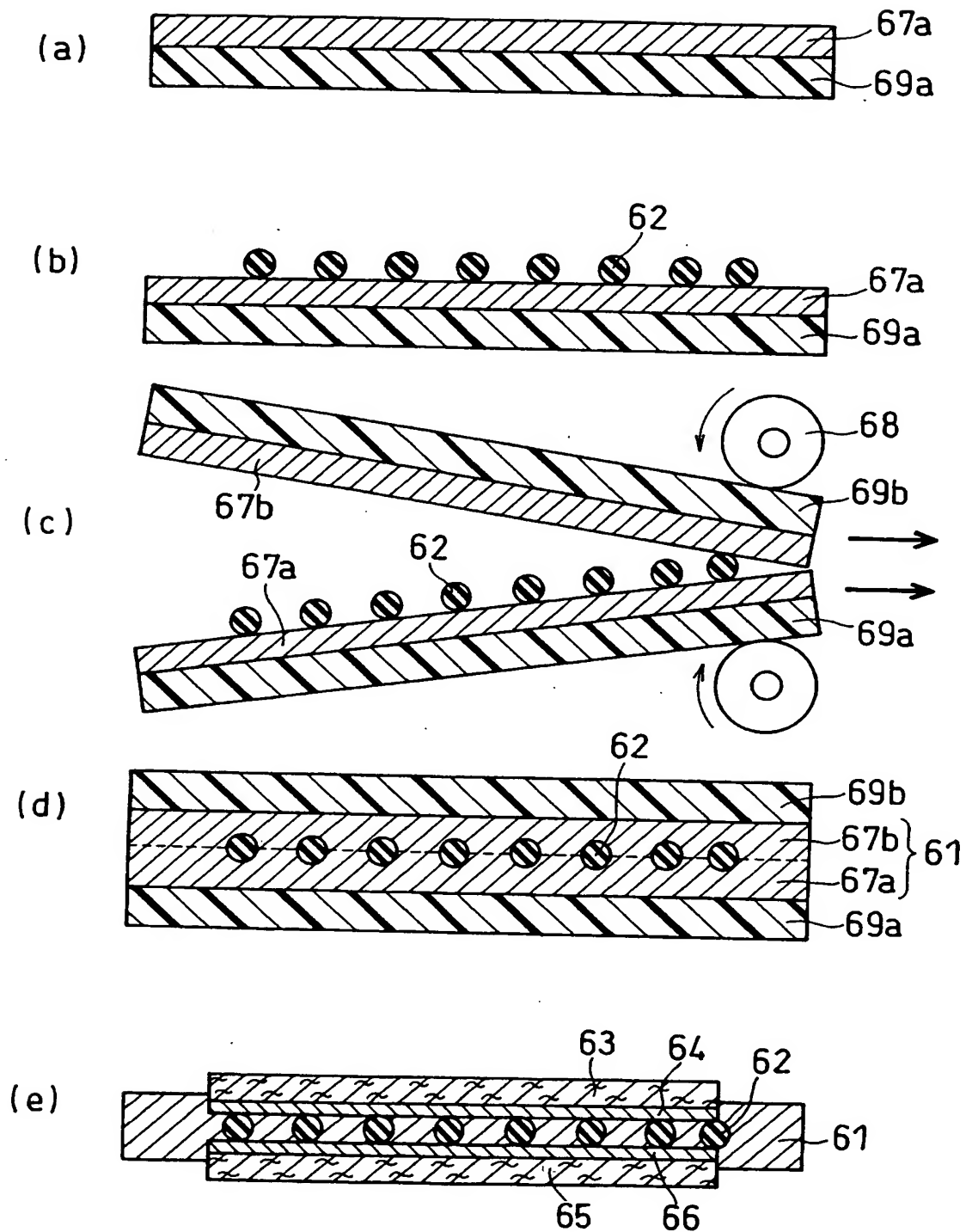
(b)



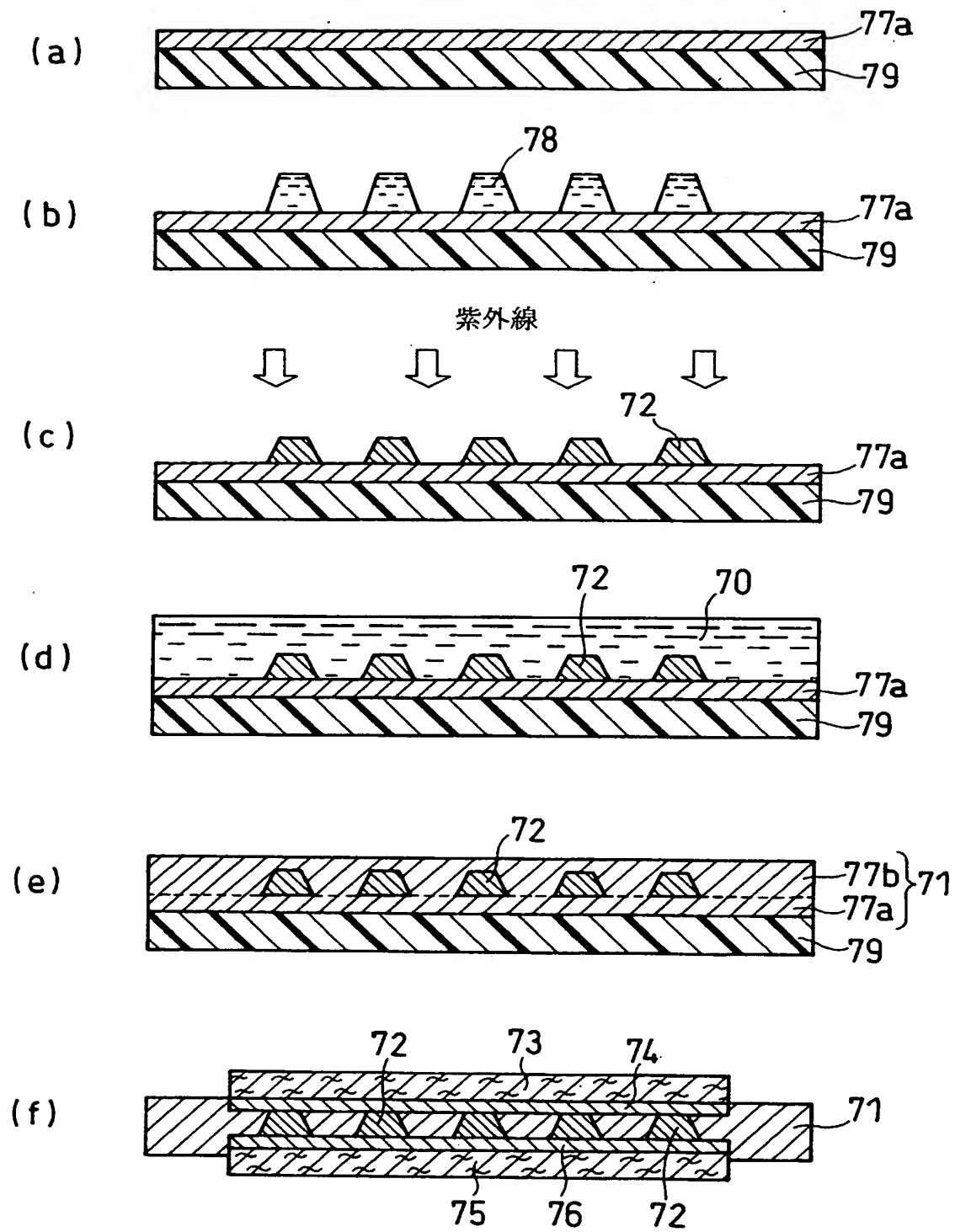
【図 5】



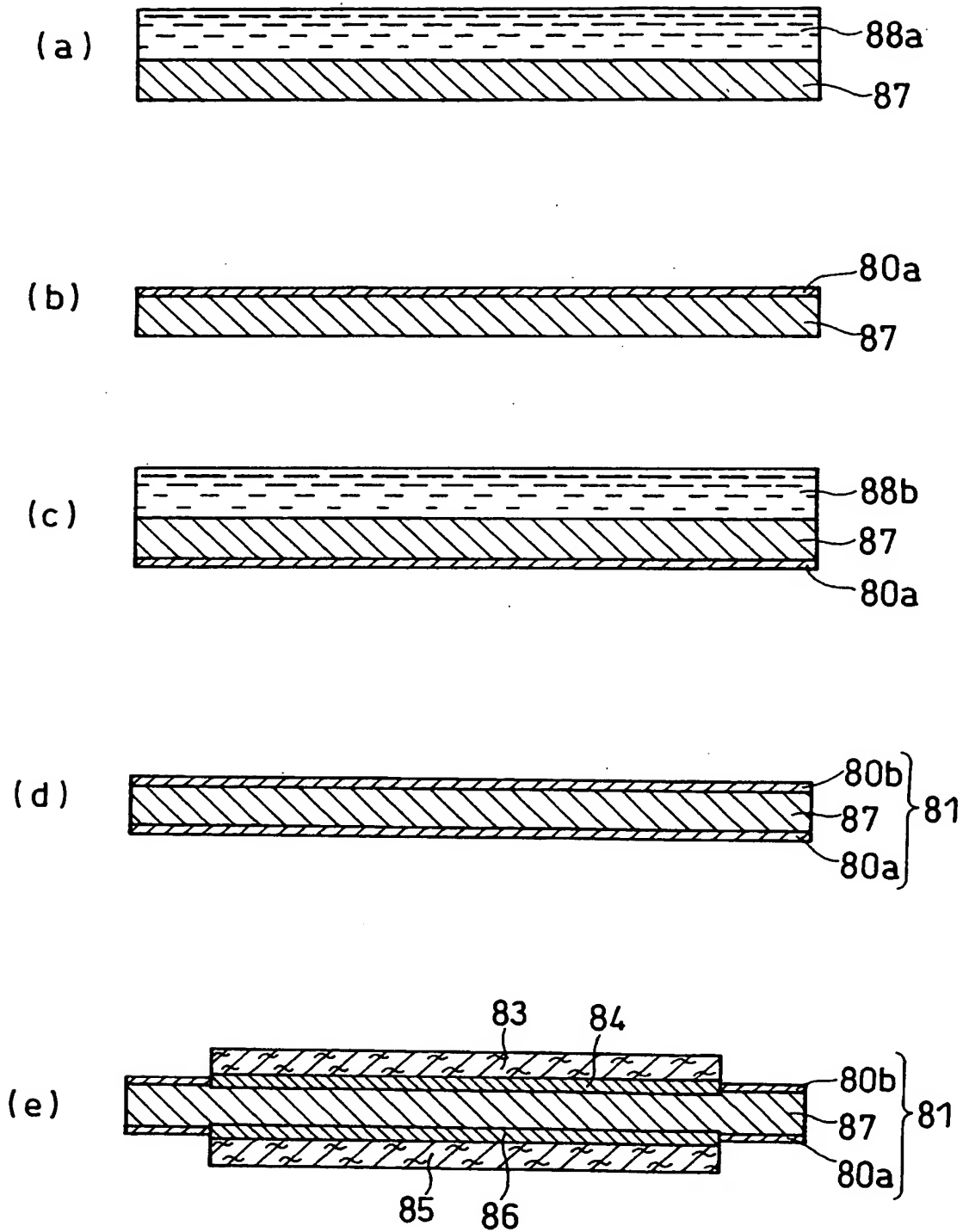
【図6】



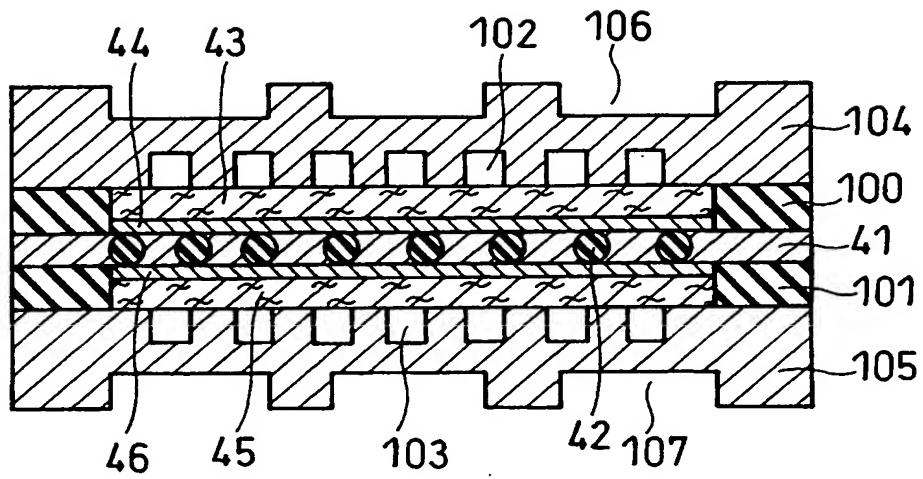
【図 7】



【図 8】

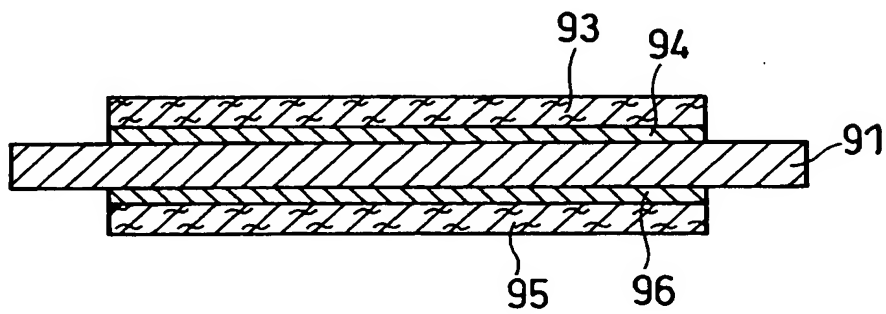


【図 9】

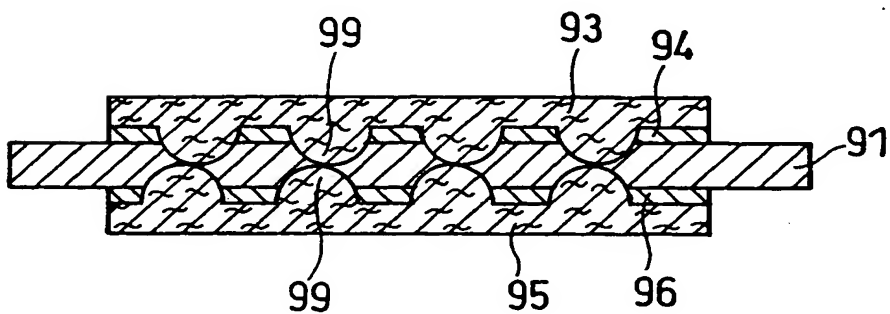


【図 10】

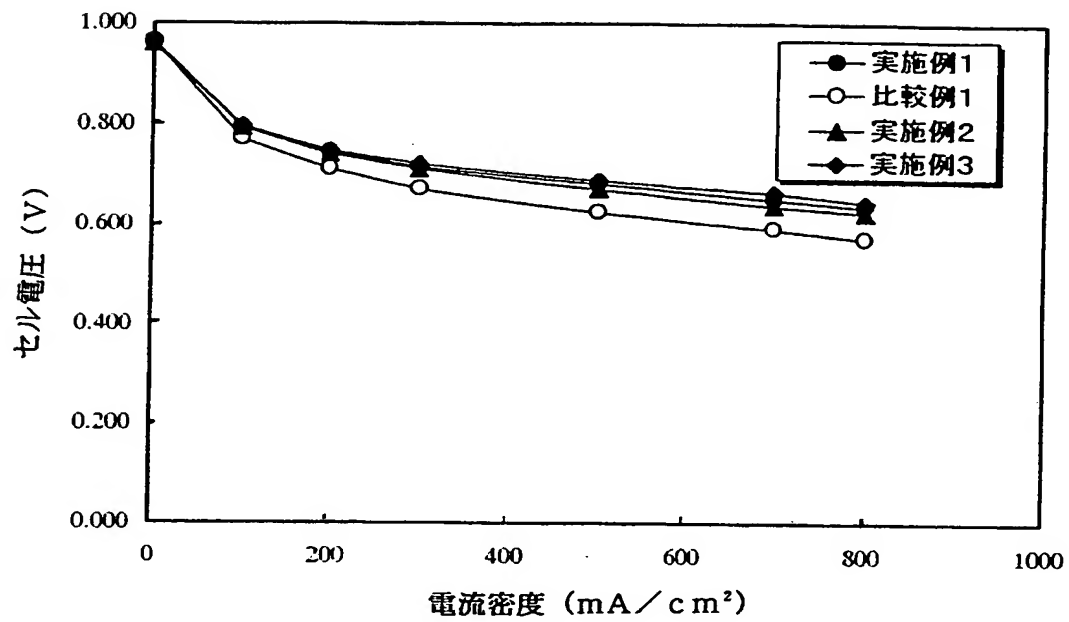
(a)



(b)



【図 11】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 アノードとカソードが近接しているが、高分子電解質膜により確実に隔離され、内部抵抗が低く、かつ有効反応面積が大きい電解質膜－電極接合体を提供することを目的とする。

【解決手段】 粒子状、繊維状あるいは布状の電気絶縁体、または周辺部よりも高い弾性率を有する電解質部分を含む電解質膜を用いた電解質膜－電極接合体。この接合体を、電解質膜上に電気絶縁体を散布し、その両面に電極を結合させて製造する。さらには、電解質膜上に多官能モノマーを含む複合電解質溶液を所定パターンで塗布し、光照射および／あるいは加熱により高弾性率の電解質層を形成し、その面に電解質溶液を塗布、乾燥するなどの方法で複合電解質膜を形成し、その両面に電極を結合させて製造する。

【選択図】 図 1

認定・付加情報

特許出願の番号	特願 2 0 0 2 - 0 8 4 3 7 5
受付番号	5 0 2 0 0 4 1 8 0 5 4
書類名	特許願
担当官	第五担当上席 0 0 9 4
作成日	平成 1 4 年 3 月 2 6 日

< 認定情報・付加情報 >

【提出日】	平成14年 3月25日
-------	-------------

次頁無

特願 2 0 0 2 - 0 8 4 3 7 5

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[0 0 0 0 0 5 8 2 1]

1. 変更年月日

1 9 9 0 年 8 月 2 8 日

[変更理由]

新規登録

住 所

大阪府門真市大字門真 1 0 0 6 番地

氏 名

松下電器産業株式会社